

EFFECTO DEL TIPO DE ORGANOMONTMORILLONITA SOBRE EL CURADO DE MEZCLAS TERMOFIJO EPOXICO-POLISULFONA

M. Arellano*, J.A. Martínez-Sánchez, A. Frías-Sanjuan y A. González-Alvarez

*Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara.
Blvd. Gral. Marcelino García Barragán # 1451 Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430
Tel. (33) 3650-3401. Fax. (33) 3650-3401. e-mail: marellan@cencar.udg.mx*

Resumen - En el presente trabajo se investigó el efecto de la adición de montmorillonita (MMT) modificada con diferentes tratamientos sobre la cinética de curado y la temperatura de transición vítrea (T_g) de mezclas termofijo epóxico-polisulfona (PSF). El sistema termofijo epóxico utilizado está constituido por diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y diamino difenil sulfona (DDS) empleando una relación de grupos epóxicos a hidrógenos amino unitaria. Se utilizaron arcillas con organocaciones derivados de los siguientes compuestos: cloruro de trimetil estearil amina (catión con una cadena alquil larga y tres grupos metilo), cloruro de octadecil amina (catión con una cadena alquil larga), cloruro de dimetil bencil ácido graso hidrogenado amina (catión con una cadena alquil larga, un grupo bencilo y dos grupos metilo), y cloruro de dimetil di-ácido graso hidrogenado amina (catión con dos cadenas alquil largas y dos grupos metilo). El estudio de la reacción de curado y la temperatura de transición vítrea se llevó a cabo mediante Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada.

Introducción

Actualmente, las propiedades de las resinas epóxicas con alto grado de entrecruzamiento (facilidad para ser moldeadas, módulo elevado, transparencia óptica, resistencia a los solventes y al calor) pueden ser aprovechadas en un número cada vez mayor de aplicaciones, gracias a los avances en las investigaciones que buscan reducir considerablemente las desventajas inherentes a este material, alta fragilidad y baja tenacidad (Hodgkin y col., 1998). Para lograrlo se han utilizado dos enfoques: en primer lugar, la incorporación de termoplásticos (Pascault y Williams, 2000) y por otro lado la adición de arcillas como agentes reforzantes (Wang y col., 1996).

El primer enfoque (mezclas termofijo-termoplástico) consiste en mezclar un termoplástico de temperatura de transición vítrea alta junto con los precursores de la matriz epóxica, siendo el primero soluble en dichos precursores a fin de contar con una mezcla inicial homogénea, para que después ocurra una separación de fases durante el curado. La morfología resultante puede ser manipulada desde la formulación para lograr un aumento en la tenacidad del material resultante (Pascault y Williams, 2000).

El segundo enfoque implica la adición principalmente de montmorillonita (MMT). Esta arcilla consiste en agregados de laminillas, los espacios entre dichas laminillas (galerías) contienen cationes tales como Na⁺ o K⁺, mismos que pueden ser reemplazados por iones alquil amonio a fin de disminuir la energía superficial responsable del ambiente hidrofóbico inicialmente existente, permitiendo la difusión de la resina dentro de las galerías, lo cual provoca que las laminillas de los agregados se separen de forma parcial (intercalación) o total (exfoliación) (Wang y col., 1996).

Se ha reportado que la presencia de iones alquil amonio facilita la apertura del anillo epóxico, promoviendo la homopolimerización del monómero epóxico (Butzloff y col., 2001). Por otro lado, Chen y Curliss (2003) reportan que la estructura del organocación empleado influye en la cinética de curado. Este efecto catalítico puede cambiar la cinética de curado y la extensión de reacción a la cual se presenta el gelado o la vitrificación del

sistema termofijo. Lo anterior puede afectar la morfología final (y por lo tanto las propiedades mecánicas) de la mezcla termofijo-termoplástico, ya que la morfología depende tanto de la relación entre la velocidad de separación de fases como de la velocidad de polimerización. Investigaciones anteriores.

El objetivo general de este trabajo es utilizar ambos enfoques simultáneamente mediante la adición de arcilla a una mezcla termofijo-termoplástico, y de manera particular investigar el efecto que tiene el tipo de organocatión aplicado a la MMT sobre la cinética de curado y la temperatura de transición vítrea de mezclas termofijo epóxico-polisulfona (PSF).

Sección experimental

El sistema epóxico utilizado está formado por diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y 4-4-diamino difenil sulfona (DDS), manteniendo siempre la relación de grupos epóxicos a grupos amino igual a uno. Como modificadores se utilizaron polisulfona (PSF) de peso molecular promedio en número de 26,000 g/mol y cuatro tipos de arcilla: Nanomer I.28E (NI.28E) de Nanocor (funcionalizada con cloruro de trimetil estearil amina), Nanomer I.30E (NI.30E) de Nanocor (funcionalizada con cloruro de octadecil amina), Cloisite 10A (C10A) de Southern Clay Products (funcionalizada con cloruro de dimetil bencil ácido graso hidrogenado amina) y Cloisite 15A (C15A) de Southern Clay Products (funcionalizada con cloruro de dimetil di-ácido graso hidrogenado amina). La concentración de PSF se mantuvo en 10 phr (partes por 100 de resina) y la de arcilla en 1 phr.

Para el estudio de la cinética de reacción y la temperatura de transición vítrea se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido Marca TA modelo Q100. Para el sistema DGEBA-arcilla, se realizó un barrido de 50 a 330 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Para los sistemas DGEBA/DDS, DGEBA/DDS/MMT, DGEBA/DDS/PSF y DGEBA/DDS/PSF/MMT se realizaron dos tipos de pruebas: (a) curado no isotérmico 30 a 330 °C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, seguido de un segundo barrido no isotérmico las mismas condiciones que el primero y (b) un primer curado isotérmico mediante a 180 °C durante un lapso de tiempo determinado (0, 5, 14, 45 o 90 minutos), seguido de un poscurado no isotérmico mediante calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) de 30 a 330 °C a una velocidad de calentamiento de 2.5 °C/min usando un periodo de 60 s y una amplitud de ± 0.398 °C, y finalmente un barrido no isotérmico de 30 a 330 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Resultados y discusión

En la figura 1 se presentan los termogramas de los barridos de 50 a 330 °C de las mezclas DGEBA-arcilla. Se puede observar que solamente el sistema que contiene la arcilla NI.30E presenta un pico exotérmico. Esto sugiere que en este intervalo de temperaturas esta arcilla está catalizando la reacción de homopolimerización de los grupos epóxicos del DGEBA.

En la figura 2a se presentan los termogramas obtenidos con el primer y segundo barrido por DSC de los sistemas sin PSF en donde es posible observar el efecto catalítico de la arcilla NI30.E sobre la cinética de polimerización (la reacción inicia a temperaturas menores comparada con el sistema sin arcilla). Además, en este termograma aparecen múltiples picos traslapados, lo cual refuerza nuestra suposición de que otras reacciones además de la reacción entre los grupos epóxicos e hidrógenos amino se están llevando a cabo. En los

sistemas modificados con PSF (Figura 2b) presentan un comportamiento similar al anterior, sin embargo, la presencia de picos traslapados no es tan notoria, esto puede deberse a que debido a la presencia de la polisulfona la viscosidad del medio aumenta limitado la difusión de los componentes dentro de las galerías de la arcilla. Analizando las temperaturas de transición vítrea (inflexión de la curva del segundo barrido) de estos sistemas, notamos que la reacción de homopolimerización promovida por la arcilla NI.30E disminuye la densidad de entrecruzamiento y por lo tanto una disminución en la Tg comparado con el sistema sin arcilla. Por otro lado, los sistemas que contienen otra arcilla no presentan cambios significativos en el termograma de reacción ni en la Tg del sistema.

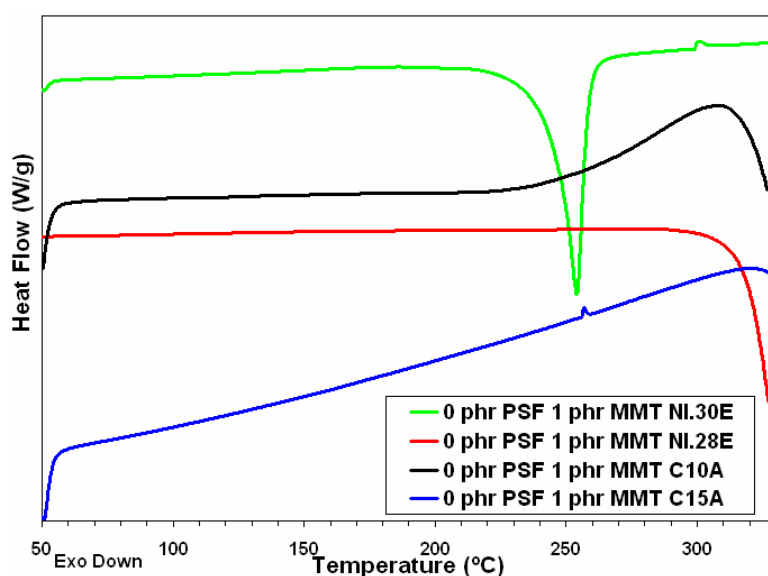


Figura 1. Curado no isotérmico de los sistemas DGEBA/MMT mediante DSC.

En la figura 3 se presenta el efecto de la adición de cada arcilla sobre el curado isotérmico del sistema termofijo. Si bien en todos los casos solo se observa un pico de reacción, es evidente el efecto catalítico de NI.30E. Por ejemplo, el valor máximo de velocidad de reacción (pico en el termograma) se presenta a tiempos menores que para los sistemas sin arcilla o aquellos que contienen las otras tres arcillas.

En la tabla 1 se presenta la evolución de la Tg en los sistemas DGEBA/DDS/PSF, DGEBA/DDS/PSF/NI.30E y DGEBA/DDS/PSF/C15A curados de forma isotérmica a diferentes tiempos. Para el sistema con arcilla NI30.E se aprecia una evolución más rápida de la Tg en función del tiempo comparada con la evolución presentada por el sistema sin arcilla y por el sistema que contiene arcilla C15A, debido al efecto catalítico antes mencionado. Además, el calor residual medido en estas pruebas después de un curado isotérmico por 90 minutos es menor para el sistema que contiene arcilla NI30.E (12 J/g comparado con 24-25 J/g para los otros sistemas). El comportamiento anterior nos indica que cuando utilizamos la arcilla NI30.E, los iones octadecilamonio ofrecen un menor impedimento tanto para la difusión de los precursores de la matriz dentro de las galerías como para acceder al centro de actividad catalítica, a diferencia de la arcilla C15A cuyos cationes incluyen dos cadenas alquil largas y dos grupos metilo. Al comparar de la misma manera el sistema DGEBA/DDS/PSF/NI.30E con los sistemas DGEBA/DDS/PSF/NI.28E y DGEBA/DDS/PSF/C10A se obtienen resultados similares.

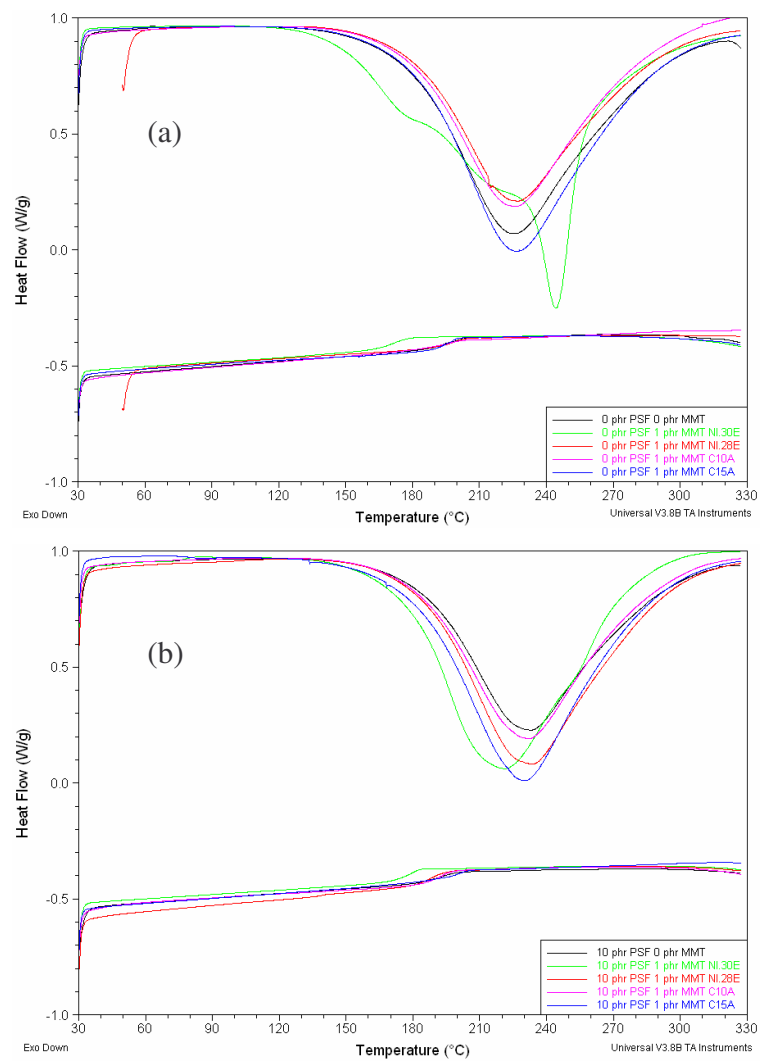


Figura 2. Curado no isotérmico de los sistemas (a) sin PSF y (b) con PSF mediante DSC.

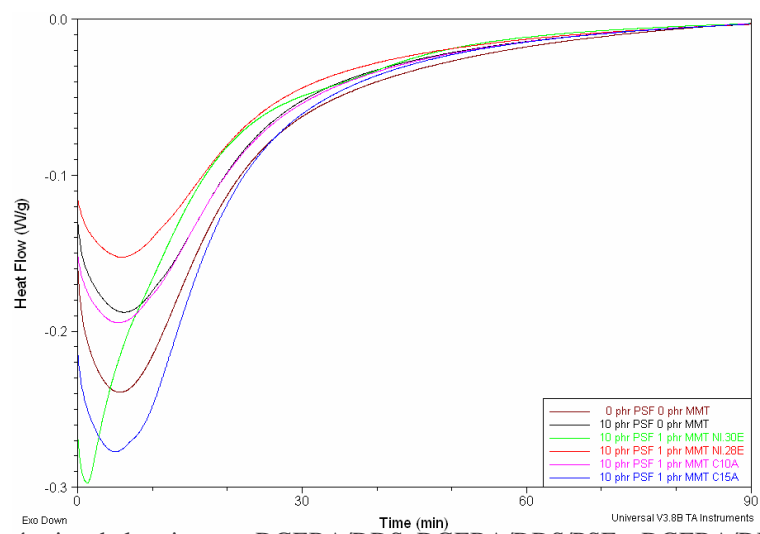


Figura 3. Curado isotérmico de los sistemas DGEBA/DDS, DGEBA/DDS/PSF y DGEBA/DDS/PSF/MMT mediante DSC.

Tabla 1. Evolución de la Tg en los sistemas DGEBA/DDS/PSF, DGEBA/DDS/PSF/NI.30E y DGEBA/DDS/PSF/C15A curados isotérmicamente mediante DSC.

	Sistema DGEBA/DDS/PSF	Sistema DGEBA/DDS/PSF/NI30.E	Sistema DGEBA/DDS/PSF/C15A
Tiempo de curado isotérmico (minutos)	Tg (°C) 2do barrido	Tg (°C) 2do barrido	Tg (°C) 2do barrido
0	-*	-*	-*
5	-*	45	-*
14	66	91	72
45	135	162	148
90	184	175	183

* No se observa alguna inflexión en el termograma (Tg) en el intervalo de temperaturas del barrido

Conclusiones

En conclusión, es posible modificar la cinética de curado y la temperatura de transición vítrea de un sistema termofijo epóxico - PSF, variando el tipo de catión orgánico utilizado en la modificación de la arcilla con la que se preparará el nanocompuesto termofijo. Para lograr esto se requiere seleccionar un organocatión con una estructura química tal que pueda proporcionar el grado de difusión interlaminar y actividad catalítica acordes con el grado de disminución deseado en la Tg del material por sintetizar.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo de CONACyT para la realización de este trabajo (Proyecto SEP-2003-C02-45215).

Referencias

- Butzloff, P., D'Souza, N.A. y Golden, T.D., 2001, Epoxy+Montmorillonite Nanocomposite: Effect of Composition on Reaction Kinetics, Polym. Eng. Sci., **41**, 1794-1802.
- Chen C. y Curliss, D., 2003, Preparation, Characterization and Nanostructural Evolution of Epoxy Nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci., **90**, 2276-2287.
- Hodgkin, J.H., Simon, G.P. y Varley, R.J., 1998, Thermoplastic Toughening of Epoxy Resins: a Critical Review, Polym. Adv. Tec., **9**, 3-10.
- Pascual, J.P. y Williams, R.J.J., 2000, Formulation and Characterization of Thermoset-Thermoplastic Blends, in Polymer blends Volume 1, D.R. Paul, C.B. Bucknall, (eds.), John Wiley and Sons, New York, capítulo 13.
- Wang, Z., Lan, T. y Pinnavaia, T.J., 1996, Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposite Formed from an Epoxy Polymer and a Layer Silicic Acid (Magadiite), Chem. Mater., **8**, 2200-2204.